

com. US 5,264,625



5

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift  
⑩ DE 41 32 263 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 32 263.0  
㉑ Anmeldetag: 27. 9. 91  
㉒ Offenlegungstag: 1. 4. 93

⑥1 Int. Cl. 5:  
C 07 C 57/055  
B 01 J 23/28  
B 01 J 23/30  
B 01 J 23/85  
B 01 J 23/88  
B 01 J 23/34  
// B 01 J 23/22, 23/20,  
21/06, 23/14, 23/18,  
23/10, 21/04

DE 41 32 263 A 1

㉑1 Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉑2 Erfinder:  
Hammon, Ulrich, Dr., 7500 Karlsruhe, DE; Herzog,  
Klaus, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Neumann,  
Hans-Peter, Dr., 6800 Mannheim, DE

㉑4 Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

㉑5 Ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Oxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfachem Durchgang von  $\geq 95\%$ , bei dem die Reaktionstemperatur in Strömungsrichtung längs der Kontaktrohre in einer ersten Reaktionszone ab Eintritt der die Reaktanden enthaltenden Ausgangsreaktionsgase in die Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Umsatzes des Acroleins von 20 bis 40% 260 bis 300°C beträgt und bei dem daran anschließend die Reaktionstemperatur abrupt oder längs der Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Acroleinumsatzes von  $\geq 95\%$  sukzessive stufenweise oder kontinuierlich um insgesamt 5 bis 40°C mit der Maßgabe gesenkt wird, daß die Reaktionstemperatur in dieser zweiten Reaktionszone nicht weniger als 240°C beträgt.

DE 41 32 263 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Oxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfachem Durchgang von  $\geq 95\%$ .

Sowohl Acrylsäure für sich, als auch mit niederen Alkoholen verestert, eignet sich als Ausgangsmonomeres zur Herstellung von Polymerisaten verschiedenster Anwendungszwecke (z. B. Klebstoffe).

Die Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Acrolein verläuft stark exotherm, weshalb es infolge einer Vielfalt von möglichen Parallel- oder Folgereaktionen im Hinblick auf eine möglichst selektive Umsetzung des Acroleins zu Acrylsäure notwendig ist, den Verlauf der Reaktionstemperatur zu steuern.

Aus der DE-A 26 35 031 ist bekannt, bei Acroleinumsätzen bei einfachem Durchgang von über 95% den Verlauf der Reaktionstemperatur der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor so zu steuern, daß man die Kontaktrohre mit einer 270°C aufweisenden Salzschnmelze umgibt.

Aus der DE-A 30 02 829 ist ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Propylen bekannt, bei dem vor Eintritt in die zweite Oxidationsstufe die Temperatur der Acrolein enthaltenden Reaktionsgase aus der ersten Stufe auf 250°C eingestellt wird und die so temperierten Acrolein enthaltenden Reaktionsgase zur weiteren Oxidation in einen Kontaktrohr-Festbettreaktor geleitet werden, in welchem die Kontaktrohre von einer im Gleichstrom zu den Reaktionsgasen außerhalb der Kontaktrohre fließenden Salzschnmelze von 280°C umgeben sind. Aus der DE-A 20 56 614 ist ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Propylen bekannt, bei dem in der zweiten Oxidationsstufe die Kontaktrohre von einer 250 bis 272°C aufweisenden Salzschnmelze umgeben sind, die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase aus der ersten Oxidationsstufe der zweiten Oxidationsstufe so zugeführt werden, daß sie bereits die Temperatur des in der zweiten Stufe eingesetzten Salzbad aufweisen und bei dem in der zweiten Oxidationsstufe die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung der Reaktionsgase zunimmt.

Nachteilig an den genannten Verfahren ist, daß die so implizit längs der Kontaktrohre eingestellten Verläufe der Reaktionstemperatur im Hinblick auf eine möglichst selektive Umsetzung des Acroleins zur Acrylsäure nicht voll zu befriedigen vermögen.

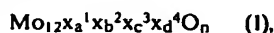
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Oxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfachem Durchgang von  $\geq 95\%$  zur Verfügung zu stellen, das einen im Hinblick auf eine erhöhte Selektivität der Acrylsäurebildung verbesserten Verlauf der Reaktionstemperatur aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Oxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfachem Durchgang von  $\geq 95\%$  ge-

funden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktionstemperatur in Strömungsrichtung längs der Kontaktrohre (längs der Reaktionsachse) in einer ersten Reaktionszone ab Eintritt der die Reaktanden enthaltenden Ausgangsreaktionsgase in die Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Umsatzes des Acroleins von 20 bis 40% 260 bis 300°C beträgt und anschließend die Reaktionstemperatur abrupt oder längs der Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Acroleinumsatzes von  $\geq 95\%$ , d. h. bis zum Austritt der Reaktionsgase aus den Kontaktrohren, sukzessive stufenweise oder kontinuierlich um insgesamt 5 bis 40°C mit der Maßgabe gesenkt wird, daß die Reaktionstemperatur in dieser zweiten Reaktionszone nicht weniger als 240°C beträgt.

Als oxidische Katalysatoren eignen sich unter anderen die Massen die in der EP-A 2 93 859, der DE-A 22 51 364 und der DE-A 26 26 887 beschrieben sind.

Vorzugsweise werden Massen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

x<sup>1</sup>: Vanadin und/oder Wolfram,  
x<sup>2</sup>: Eisen, Mangan und/oder Kupfer,  
x<sup>3</sup>: Niob, Tantal, Titan, Zinn, Antimon und/oder Cer,  
x<sup>4</sup>: Chrom, Cobalt, Zirkonium, Nickel, Silicium und/oder Aluminium,

a: 0,3 bis 6,

b: 0 bis 6,

c: 0 bis 6,

d: 0 bis 6 und

n: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der vom Sauerstoff verschiedenen Elemente in der allgemeinen Formel I bestimmt wird,

eingesetzt.

Die genannten oxidischen Katalysatoren sind in an sich bekannter Weise erhältlich. Sie können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man als Ausgangsverbindungen geeignete Salze der sie konstituierenden elementaren Bestandteile, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und unter Zusatz von Säuren oder Basen, in wäßrigem Medium durch Lösen und/oder Suspensieren fein verteilt, mischt, das Gemisch trocknet, die erhaltene Masse formt und in der Regel bei Temperaturen von 250 bis 450°C im Luftstrom oder in inerter Atmosphäre, z. B. N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>, calciniert. Bei der Formung können an sich bekannte Hilfsmittel wie Gleitmittel (z. B. Graphit) oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden. In dieser Form werden die oxidischen Massen zweckmäßigerweise zur Verwendung als Vollkatalysatoren hergestellt, wobei Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 4 bis 10 mm und einer Wandstärke von 1 bis 3 mm die bevorzugte Katalysatorgeometrie darstellen. Die katalytisch aktiven Oxide können aber auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d. h. auf ein vorgeformtes Trägermaterial aufgebracht, angewendet werden, wobei das Aufbringen auf das Trägermaterial z. B. in Form einer wäßrigen Ausgangslösung oder Suspension, verbunden mit anschließender Trocknung und Calciniierung, oder als bereits calcinierte pulverisierte Masse in Kombination mit einem Bindemittel erfolgen kann. Nähere Ausführungen dazu findet man in der DE-A 26 26 887.

Selbstverständlich können die katalytisch aktiven oxidischen Massen auch in Pulverform als Katalysatoren eingesetzt werden.

Der zur Oxidation des Acroleins benötigte Sauerstoff kann z. B. in Form von Luft, aber auch in reiner Form zugesetzt werden. Aufgrund der hohen Reaktionswärme werden die Reaktionspartner vorzugsweise mit Inertgas wie  $N_2$ , rückgeführten Reaktionsabgasen und/oder Wasserdampf verdünnt. In der Regel wird bei einem Acrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : Inertgas-Verhältnis von 1 : (1 bis 3) : (0 bis 20) : (3 bis 30), vorzugsweise von 1 : (1 bis 3) : (0,5 bis 10) : (7 bis 18) gearbeitet. Normalerweise wird bei dem Verfahren Acrolein eingesetzt, das durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen erzeugt wurde. In der Regel werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase dieser Propenoxidation ohne Zwischenreinigung eingesetzt. Der Reaktionsdruck des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt in der Regel 1 bis 3 bar und die Gesamtbelastung beträgt vorzugsweise 1000 bis 2500 NI/l/h.

Die Realisierung des erfindungsgemäßen Profils der Reaktionstemperatur kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z. B. durch abschnittsweise Heizung oder Kühlung des Kontaktrohres mittels elektrischer Temperierbänder oder zirkulierenden fluiden Temperiermedien wie Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Zinn, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle oder Wärmeträgerölen, wobei im Falle eines Einzelrohres infolge des hohen Wärmeübergangs die während der Reaktion im Rohrrinnen herrschende Temperatur im wesentlichen gleich der äußeren Heiz- oder Kühltemperatur ist.

Abschnittsweises Heizen oder Kühlen ist aber auch bei Viellohr-Festbettreaktoren möglich, wie sie zur großtechnischen Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise eingesetzt werden, und z. B. in den Schriften DE-A 28 30 765, DE-A 22 01 528, DE-A 16 01 162, DE-A 25 13 405 sowie US-A 31 47 084 beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit der Steuerung der Reaktionstemperatur besteht im abschnittweisen Erhöhen oder Senken der Katalysatoraktivität. Dies kann durch chemische Modifikation der aktiven Katalysatormasse, aber auch durch Verdünnen mit deaktiviertem Katalysator oder Inertmaterial realisiert werden. Gegebenenfalls kann auch abschnittsweises Heizen/Kühlen mit abschnittsweisem Erhöhen/Senken der Katalysatoraktivität kombiniert werden. Vorzugsweise wird bei einem Acroleinumsatz oberhalb von 99% gearbeitet. Mit besonderem Vorteil wird so gearbeitet, daß im Anschluß an die erste Reaktionszone die Reaktionstemperatur abrupt oder längs der Reaktionsachse bis zum Erreichen des Acroleinendumsatzes sukzessive stufenweise oder kontinuierlich um insgesamt 15 bis 25°C gesenkt wird. Anwendungstechnisch bevorzugt ist eine stufenweise Absenkung, wobei in der Regel 2 bis 4 Stufen angewendet werden.

Da in der großtechnischen Praxis, insbesondere im Falle des mittels Salzbadern temperierten Viellohr-Festbettreaktors nur ein endlicher Wärmeübergang vom Temperiermedium auf die Reaktionsgase erreicht werden kann, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Ausgangsreaktionsgase der ersten Reaktionszone vorgeheizt, in der Regel auf Reaktionstemperatur, zuzuführen. Wird längs der ersten Reaktionszone eine Temperatur des Temperiermediums oberhalb 260 aber  $\leq 280^\circ\text{C}$  gewählt, werden die Reaktionsgase der ersten

Reaktionszone vorzugsweise auf eine Temperatur vorgeheizt zugeführt, die 15 bis 20°C oberhalb der Temperatur liegt, die das Temperiermedium am Beginn der ersten Reaktionszone aufweist. Liegt die Temperatur des Temperiermediums längs der ersten Reaktionszone im Bereich  $> 280 \leq 300^\circ\text{C}$ , werden die Reaktionsgase der ersten Reaktionszone vorzugsweise auf eine Temperatur vorgeheizt zugeführt, die lediglich bis zu 10°C oberhalb der Temperatur liegt, die das Temperiermedium am Beginn der ersten Reaktionszone aufweist. Ist die Temperatur des Temperiermediums längs der ersten Reaktionszone konstant, stellt sich so in Strömungsrichtung längs der ersten Reaktionszone eine kontinuierlich fallende Reaktionstemperatur ein. Dies hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, insbesondere dann, wenn der kontinuierliche Abfall der Reaktionstemperatur längs der zweiten Reaktionszone in Strömungsrichtung fortgesetzt wird. Selbstverständlich kann der kontinuierliche Abfall der Reaktionstemperatur längs der Reaktionsachse durch sukzessive stufenweise Temperaturabnahme angenähert werden. Vorzugsweise beträgt der Abfall der Reaktionstemperatur längs der ersten Reaktionszone in Strömungsrichtung 5 bis 20°C.

Typische Kontaktrohre bestehen aus korrosions- und hitzebeständigem Stahl (z. B. V2A) einer Wanddicke von etwa 2 mm und einem Innendurchmesser von 25 mm. Die Anzahl solcher Kontaktrohre in einem Viellohr-Festbettreaktor beläuft sich in der Regel auf 10 000 bis 40 000. Umsatz U und Selektivität S sind in dieser Schrift wie folgt definiert:

$$U = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}}{\text{Molzahl eingesetztes Acrolein}} \times 100$$

$$S = \frac{\text{Molzahl gebildeter Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}} \times 100.$$

Beispiele B1 bis B4 und Vergleichsbeispiele V1 bis V2

Ein mittels elektrischer Heizbänder abschnittsweise temperiertes Stahlrohr (V2A, 2 mm Wanddicke, 25 mm Innendurchmesser) wurde mit einem Katalysator entsprechend Beispiel 1 der DE-A 26 26 887 bis zu einer Füllhöhe von 3 m gefüllt und mit 2400 NI/l/h einer Gas-mischung der Zusammensetzung

4,5 Vol.-% Acrolein,  
6,5 Vol.-% Sauerstoff,  
10,0 Vol.-% Wasserdampf und  
79,0 Vol.-% Stickstoff,

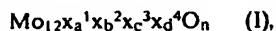
die je nach Beispiel auf verschiedene Temperaturen  $T^1$  vorgeheizt war, beschickt. Anschließend wurde längs der ersten Reaktionszone bis zu einem Acroleinumsatz von 40% die Temperatur der elektrischen Heizbänder auf  $T^2$  und danach bis zum Verlassen der Reaktionsgase auf  $T^3$  eingestellt. Der Endumsatz  $U^{\text{End}}$  wurde durch die Länge der zweiten Reaktionszone festgelegt. Die erhaltenen Ergebnisse (Selektivität  $S^{\text{End}}$  der Acrylsäurebildung) weist die Tabelle aus.

Tabelle

	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	U <sup>End</sup>	S <sup>End</sup>	
B1	280	280	266	99,2	96,8	5
B2	285	285	264	99,4	97,5	
B3	290	290	258	99,1	96,1	
B4	290	285	263	99,1	97,3	
V1	270	270	270	99,2	95,4	10
V2	250	250	298	99,3	94,8	

## Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Kontaktrohr-Festbettreaktor bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Oxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfachem Durchgang von  $\geq 95\%$ , dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur in Strömungsrichtung längs der Kontaktrohre in einer ersten Reaktionszone ab Eintritt der die Reaktanden enthaltenden Ausgangsreaktionsgase in die Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Umsatzes des Acroleins von 20 bis 40% 260 bis 300°C beträgt und anschließend die Reaktionstemperatur abrupt oder längs der Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Methacroleinumsatzes von  $\geq 95\%$ , sukzessive stufenweise oder kontinuierlich um insgesamt 5 bis 40°C mit der Maßgabe gesenkt wird, daß die Reaktionstemperatur in dieser zweiten Reaktionszone nicht weniger als 240°C beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur der Reaktionsgase in Strömungsrichtung längs der Kontaktrohre bis zum Verlassen der Kontaktrohre sukzessive abnimmt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als oxidische Katalysatoren Massen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- x<sup>1</sup>: Vanadin und/oder Wolfram,  
 x<sup>2</sup>: Eisen, Mangan und/oder Kupfer,  
 x<sup>3</sup>: Niob, Tantal, Titan, Zinn, Antimon und/oder Cer,  
 x<sup>4</sup>: Chrom, Cobalt, Zirkonium, Nickel, Silicium und/oder Aluminium,  
 a: 0,3 bis 6,  
 b: 0 bis 6,  
 c: 0 bis 6,  
 d: 0 bis 6 und  
 n: eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der vom Sauerstoff verschiedenen Elemente in der allgemeinen Formel I bestimmt wird,

eingesetzt werden.